

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-015755

(43)Date of publication of application : 19.01.1989

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
C08L 67/00

(21)Application number : 62-171811

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1987

(72)Inventor : TAJIRI TAKAYUKI
ITO KOICHI
IWASAKI HITOSHI

(54) PRODUCTION OF RESIN FOR TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance low-temperature fixability, and resistances to offset and blocking by mixing a specified cross-linked polyester with a specified straight- chain polyester at a specified temperature.

CONSTITUTION: The resin to be used for the toner is produced by mixing 100pts. wt. of the cross-linked polyester (A) having a glass transition point of $\geq 50^{\circ}$ C and a softening point of $\geq 200^{\circ}$ C with 0.5W80pts.wt. of the straight chain polyester (B) having a softening point of $\leq 150^{\circ}$ C and a weight average molecular weight of 3,000W50,000 at a temperature of said softening point of the polyester (B) W230 $^{\circ}$ C. It is preferred that a polycondensate of a mixture of terephthalic acid and isophthalic acid, and ethylene glycol is used for the polyester (B), and a polycondensate of a mixture of trimellitic acid, terephthalic acid, and isophthalic acid, and ethylene glycol and/or aromatic diol, or the like is used for the polyester (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-15755

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08
C 08 L 67/00

識別記号

3 3 1
L P D

庁内整理番号

7265-2H
7311-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 トナー用樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭62-171811

⑰ 出 願 昭62(1987)7月9日

⑱ 発 明 者 田 尻 象 運 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内
⑲ 発 明 者 伊 藤 弘 一 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内
⑲ 発 明 者 岩 崎 等 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内
⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
㉑ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

トナー用樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ガラス転移温度が50℃以上で軟化温度が200℃以下である架橋ポリエステル樹脂(a)100重量部、及び軟化温度が150℃以下で重量平均分子量が3000~50000である直鎖状ポリエステル樹脂(b)0.5~80重量部を直鎖状ポリエステル樹脂(b)の軟化温度以上230℃以下の温度範囲で混合することを特徴とするトナー用樹脂の製造方法。
2. 直鎖状ポリエステル樹脂(b)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなる混合物であり、ジオール成分がエチレングリコールである事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂の製造方法。
3. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分が全酸成分に対しトリメリット酸2~30モル%、テ

レフタル酸10~70モル%及びイソフタル酸0~80モル%であり、アルコール成分がエチレングリコール及び芳香族系ジオールから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂の製造方法。

4. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなる混合物であり、アルコール成分がペンタエリスリトール1~50モル%、エチレングリコール70~99モル%からなる混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂の製造方法。

5. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなる混合物であり、アルコール成分がグリセリン2~50モル%、エチレングリコール50~98モル%からなる混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第

1 項記載のトナー用樹脂の製造方法。

3 発明の詳細な説明

＜産業上の利用分野＞

本発明は低温定着性、非オフセット性及び耐ブロッキング性に優れたトナー用樹脂の製造方法に関する。

＜従来の技術＞

トナー用のバインダーとして用いられる樹脂としては、架橋型樹脂あるいは超高分子量ポリマー及び超低分子量ポリマーから成る非架橋型樹脂が挙げられる。この2者を比較するとトナーの物性として重要な非オフセット性、低温定着性及び耐ブロッキング性が独立に制御できる点で後者が優れており、従来より用いられているスチレン-アクリル系トナーの場合、その多くは後者の型に属するバインダーを使用している。

一方、近年コピーマシンの高速化やトナーの耐塩ビ可塑性の要求が高まるにつれ、ポリエステル系バインダーが注目されており、各種調製を有するポリエステル系バインダーが開発さ

れている。しかしながら従来のものは、多官能モノマーを使用した架橋系ポリエステル樹脂であり、このためトナー性能として非オフセット性、低温定着性及び耐ブロッキング性を全て満足させることが難しく、例えば低温定着性を改良しようとするとは非オフセット性が低下したり、耐ブロッキング性が低下し、その結果コピーの高速化を達成できないといった問題を有している。

一方、上記トナー性能を満足させることが容易なポリエステルとしては、上述したように、超高分子量ポリエステル樹脂及び超低分子量ポリエステル樹脂を得る方法が考えられるが、通常のポリエステルの重合方法として用いられている塊状縮合重合法では、直鎖状超高分子量ポリエステルを得ようとするとは重合系の溶液粘度が極めて高いものとなるため、重合系での混合攪拌や得られる樹脂の取出しが非常に難しく、工業的生産ができないのが現状である。

＜発明が解決しようとする問題点＞

本発明の目的とするところは、低温定着性に優れ、かつ非オフセット性及び耐ブロッキング性に優れたトナーを得ることが可能なポリエステル樹脂の製造法を提供することにある。

＜問題点を解決するための手段＞

本発明の要旨とするところは、ガラス転移温度が50℃以上で、軟化温度が200℃以上である架橋ポリエステル樹脂(a)100重量部、及び軟化温度が150℃以下で重量平均分子量が3000～50000である直鎖状ポリエステル樹脂(b)0.5～80重量部を直鎖状ポリエステル樹脂(b)の軟化温度以上230℃以下の温度範囲で混合することを特徴とするトナー用樹脂の製造方法にある。

本発明者らは鋭意研究の結果、超高分子量ポリエステル樹脂を製造するには前述の通り直鎖状高分子ポリエステルを得るのは非常に難しいが架橋高分子ポリエステルを得るのは比較的容易である事、超低分子量ポリエステル従来技術

で製造可能である事。ポリエステル結合は、一般に高温下では容易に分解、再結合反応を行うが、230℃以下の温度範囲では安定である事、トナー用樹脂の主たる成分である超高分子量ポリマーのガラス転移温度が50℃以上であればトナーは常温下でブロッキングを生じない事、超低分子量ポリマーは流動性をトナーに付与するものであり重量平均分子量は3000～50000以下の範囲が適している事、及び超高分子量ポリマーである架橋ポリエステル100重量部に對し低分子量ポリマーは0.5重量部以上80重量部以下が適している事が判明した。これに基づいて本発明が構成されるわけであるが、本発明が効果を発揮するためには超高分子量ポリエステルは(1)架橋ポリエステルであつて、(2)耐ブロッキング性の観点からガラス転移温度は50℃以上、好ましくは60℃以上であり、(3)エステル結合の安定な領域で低分子量ポリマーと熔融混合する上で軟化点が200℃以下、好ましくは180℃以下でなければならない。また超低

分子量ポリマーは、(4)流動性付与の観点から重量平均分子量は3000～50000、好ましくは5000～20000であり、(5)低温定着の観点から軟化温度は150℃以下、好ましくは130℃以下でなければならない。さらに非オフセット性については超高分子量ポリエステルである架橋ポリエステルの性質を利用し、低温定着性については低分子量ポリエステルの性質を利用し、さらに耐ブロッキング性に優れたトナー用樹脂として使用するには、(6)架橋ポリエステル樹脂(a)100重量部に対し直鎖状ポリエステル樹脂(b)を0.5～80重量部、好ましくは3～30重量部の範囲で配合しなければならない。さらに配合するときの温度はより高い方が好ましいがモノマー成分の組替えが生ずる230℃以上の温度であつてはならない。

本発明で使用可能な架橋ポリエステル樹脂を製造するには少なくとも1種の3価以上のカルボン酸成分及び/または3価以上のアルコール成分及び2官能カルボン酸成分及びジオール成

分を常法に基づいて重縮合させれば良い。ここで3価以上のカルボン酸成分としては、3価以上のカルボン酸またはその酸無水物若しくはその低級アルキルエステルであり、1分子中に3ヶ以上の-COOH基を有する物質または1分子中に存在する3ヶ以上の-COOH基のうち1対以上が酸無水物となつた物質または1分子中に存在する3ヶ以上の-COOH基のうち1ヶ以上が低級アルコールのエステルとなつた物質である。これを例示すれば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸またはこれらの酸無水物若しくはこれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル等の沸点200℃以下の低級アルコールのエステルが掲げられる。

また、2官能カルボン酸成分とは2価のカルボン酸またはその酸無水物若しくはその低級アルキルエステルであり、1分子中に2ヶの-COOH基を有する物質または該物質の酸無水物または1分子中に存在する2ヶの-COOH基のうち1ヶ以上が低級アルコールのエステルとなつた物質である。これを例示すれば、マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イリフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、リノレイン酸またはその酸無水物若しくはそのモノメチルエステル、ジメチルエステル、モノエチルエステル、ジエチルエステル、メチルエチルエステル、モノプロピルエステル、ジプロピルエステル、メチルプロピルエステル、エチルプロピルエステル等の沸点200℃以下の低級アルコールのモノエステルまたはジエステルが掲げられるが、本発明は何らこれらに制約されるものではない。

また、3価以上のアルコール成分は1分子中に3個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、1,1,1-トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン、1,1,4,4-テトラメチロールブタン、1,2,4-トリヒドロキシブタン等があげられるが、中でも、ペンタエリスリトールとグリセリンは有用である。

本発明において、ジオール成分とは1分子中に-OH基を2個有する物質であり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等のアルキレングリコール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

プロパン、2,2'-(1,4-フエニレンビスオキシ)ビスエタノール、1,1'-(ジメチル-2,2'-(1,4-フエニレンビスオキシ)ビスエタノール、1,1,1',1'-テトラメチル-2,2'-(1,4-フエニレンビスオキシ)ビスエタノール等の芳香族ジオールが掲げられるが、本発明はこれらに何ら制約されるものではない。

以上のように架橋ポリエステル(a)は目的に応じて任意の酸成分とアルコール成分とを組み合わせて得ることができるが、架橋度の制御が容易でかつ軟化温度の低い下記ポリエステルが特に好ましい。

- (1) トリメリット酸 2～30モル%、テレフタル酸 10～70モル%、イソフタル酸 0～80モル%からなる酸成分と、エチレングリコール及び芳香族ジオールから選ばれる少なくとも一種からなるアルコール成分から得られるポリエステル。
- (2) テレフタル酸 20～80モル%、イソフタル酸 20～80モル%からなる酸成分と、ベ

メタポリエステルはガラス転移温度を低下せずに軟化温度を低下させることができ、特に有用である。

なお、本発明におけるトナー用樹脂の軟化点はOFT-500型フローテスター(島津製作所(製))を使用し、昇温速度3℃/min、荷重30kgf、ノズル1mmφ×10mmの条件下で樹脂が1/2流出した時の温度とした。(シリンダーへのサンプル装填量は1.5mlである。)

又、ガラス転移温度は示差走査熱量計(DSC)、及び重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。またトナー用バインダーとしての本発明による樹脂は性能を損なわない範囲内で他のバインダーやアンチブロッキング剤、電荷調節剤等の添加剤と混合使用する事も可能である。混合可能な樹脂としては、例えば他のポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

次に代表的実施例を掲げ、本発明をさらに詳

シタエリスリトール1～50モル%及びエチレングリコール70～99モル%、あるいはグリセリン2～50モル%及びエチレングリコール50～98モル%からなるアルコール成分から得られるポリエステル。

また、エステル化及び縮合反応の触媒としては、従来より用いられている3酸化アンチモン、ジブチルスズオキシド、テトラブトキシチタネート、酢酸亜鉛、酢酸マンガ、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、2酸化ゲルマニウム等が掲げられるが、これらに限定されるものではない。

さらに、直鎖状ポリエステル(b)は2官能カルボン酸成分及びジオールを常法により重縮合させて製造することができる。該ポリエステルを構成する2官能カルボン酸成分及びジオール成分は前述したものと同様のものを用いることができるが、この中で特にテレフタル酸20～80モル%及びイリフタル酸20～80モル%からなる酸成分及びエチレングリコールを縮合せし

細に述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中にある部は特に指定がない場合重量部を示す。

実施例1

(架橋ポリエステルの合成)

第1表の割合に従ってタコメータ、トルクメータ及び蒸留塔を有するオートクレーブに原料及び触媒を仕込み、徐々に昇温して生成した水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応させた。

第 1 表

| | モル部 |
|------------|------|
| テレフタル酸 | 50 |
| イソフタル酸 | 50 |
| ベンタエリスリトール | 20 |
| エチレングリコール | 160 |
| ジブチルスズオキシド | 0.05 |

蒸留塔より水が留出しなくなつた時点でオートクレーブより蒸留塔を撤去し、次いで真空ポ

第 2 表

| | モル% |
|------------|------|
| テレフタル酸 | 27.0 |
| イソフタル酸 | 26.9 |
| ペンタエリスリトール | 10.3 |
| エチレングリコール | 35.8 |

また該ポリマーの軟化温度は148℃、DSCによるガラス転移温度は71℃であつた。

(直鎖状ポリエステルの成分)

第3表の割合に従つて(架橋ポリエステルの合成)で使したオートクレーブに原料及び触媒を仕込み、徐々に昇温して生成した水を蒸留塔より留出させてエステル化反応させた。

第 3 表

| | モル部 |
|-------------|------|
| テレフタル酸 | 40 |
| イソフタル酸 | 60 |
| エチレングリコール | 170 |
| テトラブトキシタネート | 0.08 |

ンプによりオートクレーブ内を1トールに減圧し、縮合反応で生成した遊離アルコールを系外へ留去せしめた。このときの反応液の温度は、250℃、攪拌羽根の回転数は100rpm、縮合開始時の攪拌トルクは0.4kg-cmであつた。128分後、トルクが0.8kg-cmに上昇したのでオートクレーブ内の真空度を50トールに調整し、そのまま27分間保持したところ、トルクが1.2kg-cmとなつたので、オートクレーブ内の圧力を常圧にもどし、反応を停止させた。そこで、オートクレーブのフタを開けて内容物を水冷し、さらに乾燥、粉碎して架橋ポリエステル粉末を得た。得られたポリマーをクロロホルム(25℃)に混合したが溶解せず、また該ポリマーを分解後液クロ及びガスクロで組成分析を行つたところ第2表の結果を得た。

蒸留塔より水が留出しなくなつた時点でオートクレーブより蒸留塔を撤去し、次いで真空ポンプによりオートクレーブ内を1トールに減圧し、さらに縮合反応で生じた遊離アルコールを系外へ留去させた。このときの反応温度は280℃、攪拌羽根の回転数は100rpm、縮合開始時の攪拌トルクは0.4kg-cmであつた。縮合開始より67分経過したときに攪拌トルクが2.0kg-cmとなつたので、オートクレーブ内の圧力を常圧にもどし内容物を取り出し、水冷、乾燥後粉碎して直鎖状ポリエステル粉末を得た。該ポリマーの軟化温度は118℃、DSCによる重量平均分子量は28500、DSCによるガラス転移温度は53℃であり、組成分析の結果、該ポリマーの構成成分は第4表の通りであつた。

第 4 表

| | モル% |
|-----------|------|
| テレフタル酸 | 21.1 |
| イソフタル酸 | 28.9 |
| エチレングリコール | 50.0 |

(トナー用樹脂の製造)

先に合成した架橋ポリエステル樹脂粉末100部に対し直鎖状ポリエステル樹脂粉末20部を、180℃に加熱したスクリー押出機で混練し、吐出した樹脂混合物を水冷、乾燥後粉碎してトナー用樹脂を得た。

(トナー用樹脂の評価)

前記トナー用樹脂95部とカーボンブラック5部を2軸押出機により熔融混練し、冷却した後、ジェットミルで微粉碎し、ジグザグ分級機で分級し、平均粒径1.2ミクロンのトナーを得た。このトナー5部に対し、鉄粉キャリア95部を加え、ポリエステルトナー用電子写真複写機(定着温度の変更を可能としたもの)を用いて静電荷像を現像した。毎分50枚の速度で、5000枚の連続コピーを行つたところ、カブリのない良好な画像が得られた。その他の特性を第18表に示す。

実施例2

(架橋ポリエステルの合成)

第5表に基づいて原料及び触媒を仕込んだ以外は実施例1の(架橋ポリエステル合成)と同一の操作を行い、架橋ポリエステル樹脂粉末を得た。

第5表

| | モル部 |
|-----------|------|
| テレフタル酸 | 50 |
| イソフタル酸 | 50 |
| グリセリン | 15 |
| エチレングリコール | 160 |
| 3酸化アンチモン | 0.04 |

得られた樹脂粉末はクロロホルムに溶解せず、架橋ポリマーである事が確認された。また該ポリマーの軟化温度は139℃、DSCによるガラス転移温度は68℃であり、組成分析の結果、第6表の成分で構成されていた。

(架橋ポリエステルの合成)

第7表に基づいて原料及び触媒を仕込んだ以外は実施例1の(架橋ポリエステルの合成)と同一の操作を行い、架橋ポリエステル樹脂粉末を得た。

第7表

| | モル部 |
|-----------|-----|
| テレフタル酸 | 20 |
| イソフタル酸 | 70 |
| 無水トリメリット酸 | 10 |
| エチレングリコール | 100 |
| B P | 20 |

(ただし、B PはビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加物である。)

得られた樹脂粉末はクロロホルムに溶解せず、架橋ポリマーである事が確認された。また該ポリマーの軟化温度は131℃、DSCによるガラス転移温度は69℃であり、組成分析の結果、第8表の成分で構成されていた。

第6表

| | モル% |
|-----------|------|
| テレフタル酸 | 25.5 |
| イソフタル酸 | 25.3 |
| グリセリン | 7.2 |
| エチレングリコール | 42.0 |

(トナー用樹脂の製造)

得られた架橋ポリエステル100部に対し、実施例1で合成した直鎖状ポリエステル10部を実施例1と同一の方法で処理し、トナー用樹脂を得た。

(トナー用樹脂の評価)

実施例1と同一の方法で平均粒径1.5ミクロンのトナーを得た。これを実施例1で使用した複写機に装填し、毎分50枚の速度で5000枚連続コピーを行つたところ、カブリのない鮮明な画像が得られた。その他の特性を第18表に示す。

実施例3

第8表

| | モル% |
|-----------|------|
| テレフタル酸 | 9.7 |
| イソフタル酸 | 33.6 |
| 無水トリメリット酸 | 4.9 |
| エチレングリコール | 42.2 |
| B P | 9.6 |

(直鎖状ポリエステルの合成)

縮合反応開始後、撹拌トルクが12kg-cmとなつたところでオートクレープ内の圧力を常圧にもどした以外は実施例1(直鎖状ポリエステルの合成)と同一の操作を行い、線状ポリエステル粉末を得た。該ポリマーの軟化温度は106℃、GPCによる重量平均分子量は11800、DSCによるガラス転移温度は52℃であり、組成分析の結果は実施例1と同様であつた。

(トナー用樹脂の製造)

得られた架橋ポリエステル100部に対し、直鎖状ポリエステル3部を実施例1と同一の方

法で処理し、トナー用樹脂を得た。

(トナー用樹脂の評価)

前記トナー用樹脂95部とカーボンブラック5部を、2軸押出機により熔融混練し、冷却した後、ジェットミルで微粉砕し、ジグザグ分級機で分級し平均粒径1.3ミクロンのトナーを得た。このトナー5部に対し鉄粉キヤリヤ95部を加え、ポリエステルトナー用電子写真複写機(定着温度の変更を可能としたもの)を用いて静電荷像を現像した。毎分50枚の速度で、5000枚の連続コピーを行つたところ、カブリのない良好な画像が得られた。その他の特性を第18表に示す。

実施例4

(架橋ポリエステルの合成)

第9表に基づいて、原料及び触媒を仕込み、撹拌トルクが16kg-cmになつたところで反応系を常圧にもどした以外は実施例1(架橋ポリエステルの合成)と同一の操作を行い架橋ポリエステル樹脂を得た。

DSCによるガラス転移温度は46℃であつた。

第10表

| | モル部 |
|-----------|-----|
| テレフタル酸 | 50 |
| イソフタル酸 | 50 |
| エチレングリコール | 120 |
| ブタンジオール | 60 |

(トナー用樹脂の製造)

得られた架橋ポリエステル100部に対し、直鎖状ポリエステル50部を実施例1と同一の方法で処理し、トナー用樹脂を得た。

(トナー用樹脂の評価)

前記トナー用樹脂95部とカーボンブラック5部を2軸押出機により熔融混練し、冷却した後ジェットミルで微粉砕し、ジグザグ分級機で分級し平均粒径1.1ミクロンのトナーを得た。このトナー5部に対し鉄粉キヤリヤ95部を加え、ポリエステルトナー用電子写真複写機(定着温度の変更を可能としたもの)を用いて静電

第9表

| | モル部 |
|-------------------|------|
| テレフタル酸 | 80 |
| イソフタル酸 | 10 |
| 2,6-ナフタレンジカルボン酸 | 10 |
| エチレングリコール | 160 |
| 1,1,1-トリメチロールプロパン | 10 |
| 3-酸化アンチモン | 0.05 |

得られた樹脂粉末はクロロホルムに溶解せず、架橋ポリマーである事が確認された。また該ポリマーの軟化温度は168℃、DSCによるガラス転移温度は75℃であつた。

(直鎖状ポリエステルの合成)

第10表に基づいて原料及び触媒を仕込み、撹拌トルクが3kg-cmになつたところで反応系を常圧にもどした以外は実施例1(直鎖状ポリエステルの合成)と同一の操作を行い直鎖状ポリエステルを得た。該ポリマーの軟化温度は、103℃、DSCによる重量平均分子量は24500、

荷像を現像した。毎分50枚の速度で5000枚の連続コピーを行つたところ、カブリのない良好な画像が得られた。その他の特性を第18表に示す。

比較例1

(トナー用樹脂の製造)

架橋ポリエステルの単独で使用する以外は、実施例3と同一の方法でトナー用樹脂を得た。

(トナー用樹脂の評価)

その結果、毎分50枚の速度ではトナーの定着性が悪くコピー不能であつた。そこで毎分25枚の速度で1000枚の連続コピーを行つたところ、カブリのない画像は得られたが、定着強度が小さく、実用にならないものであることが判明した。

比較例2～3

第11表に従つて架橋ポリエステル樹脂の原料を仕込んだ以外は実施例1と同一の実験を行つた。

第 1 1 表

| 成 分 | 仕 込 量 (モル部) | |
|------------|-------------|-------|
| | 比較例 2 | 比較例 3 |
| テレフタル酸 | 50 | 90 |
| イソフタル酸 | 50 | 10 |
| ペンタエリスリトール | 60 | 3 |
| エチレングリコール | 180 | 160 |
| ジブチルスズオキシド | 0.05 | 0.05 |

得られた架橋ポリマーの組成分析及び熱的分析を行つたところ、第 1 2 表の通りであつた。

第 1 2 表

| 成 分 | モ ル % | |
|------------|-------|-------|
| | 比較例 2 | 比較例 3 |
| テレフタル酸 | 22.9 | 45.3 |
| イソフタル酸 | 22.2 | 5.0 |
| ペンタエリスリトール | 32.5 | 1.6 |
| エチレングリコール | 22.4 | 48.2 |
| ガラス転移温度 | 32℃ | 61℃ |
| 軟化温度 | 98℃ | 210℃ |

第 1 4 表

| 成 分 | モ ル 部 | |
|-----------|-------|-------|
| | 比較例 6 | 比較例 7 |
| テレフタル酸 | 50 | 100 |
| イソフタル酸 | 50 | 0 |
| グリセリン | 60 | 4 |
| エチレングリコール | 160 | 160 |
| 3 酸化アンチモン | 0.04 | 0.04 |

得られた架橋ポリマーの組成分析及び熱的分析を行つたところ、第 1 5 表の結果を得た。

第 1 5 表

| 成 分 | モ ル % | |
|-----------|-------|-------|
| | 比較例 6 | 比較例 7 |
| テレフタル酸 | 22.6 | 50.1 |
| イソフタル酸 | 21.8 | 0 |
| グリセリン | 34.3 | 2.0 |
| エチレングリコール | 21.3 | 47.9 |
| ガラス転移温度 | 36℃ | 63℃ |
| 軟化温度 | 102℃ | 238℃ |

該架橋ポリマー及び実施例 1 で用いた直鎖状ポリマーを使用し、実施例 1 と同一の方法でトナーを製造し、その特性を調べた結果を第 1 8 表に示す。

比較例 4 ~ 5

第 1 3 表に示される直鎖状ポリエステルを用いた以外は、実施例 2 と同一の実験を行つた。その結果を第 1 8 表に示す。

第 1 3 表

| 成 分 | モ ル % | |
|-----------|-------|---------|
| | 比較例 4 | 比較例 5 |
| テレフタル酸 | 46.9 | 30.1 |
| イソフタル酸 | 3.1 | 29.9 |
| エチレングリコール | 50.0 | 50.0 |
| 重量平均分子量 | 2,400 | 6,120.0 |

比較例 6 ~ 7

第 1 4 表に従つて架橋ポリエステルの原料を仕込んだ以外は、実施例 2 と同一の実験を行つた。

該ポリマーを用いて実施例 2 と同一の方法でトナーを製造し、その特性を調べた。結果を第 1 8 表に示す。

比較例 8

第 1 6 表に従つて架橋ポリエステルの原料を仕込んだ以外は実施例 3 と同一の実験を行つた。

第 1 6 表

| 組 成 | モ ル 部 |
|------------|-------|
| テレフタル酸 | 20 |
| イソフタル酸 | 40 |
| 無水トリメリット酸 | 40 |
| エチレングリコール | 100 |
| B P | 20 |
| ジブチルスズオキシド | 0.05 |

得られた架橋ポリマーの組成分析及び熱的分析を行つたところ、第 1 7 表の結果を得た。

第 17 表

| 成 分 | モル% |
|-----------|------|
| テレフタル酸 | 8.4 |
| イソフタル酸 | 16.6 |
| 無水トリメリット酸 | 16.8 |
| エチレングリコール | 50.0 |
| B P | 8.2 |
| ガラス転移温度 | 47℃ |
| 軟化温度 | 108℃ |

該ポリマーを用いて実施例3と同一の方法でトナーを製造し、その特性を調べた。結果を第18表に示した。

第 18 表

| | 最低定着 可能温度 (℃) | オフセット 発生温度 (℃) | 耐ブロン キング性 *1) | 定着強度 *2) | 面 質 *3) |
|------|---------------------|----------------------|---------------------|-------------|------------|
| 実施例1 | 96 | 245 | 良 | 良 | 良 |
| # 2 | 98 | 255 | # | # | # |
| # 3 | 103 | 245 | # | # | # |
| # 4 | 99 | 258 | # | # | # |
| 比較例1 | 126 | 246 | # | 不良 | — |
| # 2 | 87 | 169 | 不良 | 良 | 良 |
| # 3 | 158 | 240 | 良 | 不良 | 不良 |
| # 4 | 91 | 238 | # | # | # |
| # 5 | 157 | 259 | # | # | 良 |
| # 6 | 163 | 168 | 不良 | 良 | # |
| # 7 | 127 | 246 | 良 | 不良 | 不良 |
| # 8 | 90 | 173 | 不良 | 良 | 良 |

注) 比較例1では高速コピーが不可能であつた。

*1) 耐ブロンキング性: 50℃におけるブロンキング現象の発生の有無で評価

*2) 定着強度: セロハンテープ剥離テストによ

り評価

*3) 面 質: 目視判定

< 発明の効果 >

バインダーに架橋型ポリエステル樹脂を単独で使用した従来のポリエステル系電子写真用トナーではコピーの高速化に限界があつたが、本発明による方法で製造されたトナーは実施例で示す如く大巾なコピー速度の増加を可能とした。これは静電複写業務の効率化をもたらすものであり、その効果は極めて大であると言える。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 吉沢敏夫

手 続 補 正 書

昭和63年 1 月 25 日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭62-171811号

2. 発明の名称

トナー用樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 河崎晃夫

4. 代 理 人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社 内

(6949) 弁理士 吉 澤 敏 夫

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書第6頁第1行の「である事。」を「である事、」に補正する。
- (2) 明細書第9頁第9行の「イリフタ」を「イソフタ」に補正する。
- (3) 明細書第10頁第18行の「ロビレン(2,0)-2,2-」を「ロビレン-2,2-」に補正する。
- (4) 明細書第10頁第19, 20行の「ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-」を「ポリオキシエチレン-2,2-」に補正する。
- (5) 明細書第12頁第19行の「イリフタル酸」を「イソフタル酸」に補正する。
- (6) 明細書第27頁の第12表を以下の通り補正する。

第 12 表

| 成 分 | モ ル % | |
|------------|-------|------|
| | 比較例2 | 比較例3 |
| テレフタル酸 | 28.0 | 45.3 |
| イソフタル酸 | 28.0 | 5.0 |
| ペンタエリスリトール | 31.5 | 1.6 |
| エチレングリコール | 12.5 | 48.2 |
| ガラス転移温度 | 32℃ | 61℃ |
| 軟 化 温 度 | 98℃ | 210℃ |

- (7) 明細書第29頁の第15表を以下の通り補正する。

第 15 表

| 成 分 | モ ル % | |
|-----------|-------|------|
| | 比較例5 | 比較例7 |
| テレフタル酸 | 26.0 | 50.1 |
| イソフタル酸 | 26.1 | 0 |
| グリセリン | 30.3 | 2.0 |
| エチレングリコール | 17.6 | 47.9 |
| ガラス転移温度 | 36℃ | 63℃ |
| 軟 化 温 度 | 102℃ | 238℃ |

- (8) 明細書第32頁の第18表を以下の通り補正する。

第 18 表

| | 最低定着 可能温度 (℃) | オフセット 発生温度 (℃) | 耐ブロッ キング性 *1) | 定着強度 *2) | 面 質 *3) |
|------|---------------------|----------------------|---------------------|-------------|------------|
| 実施例1 | 96 | 245 | 良 | 良 | 良 |
| ・ 2 | 98 | 235 | ・ | ・ | ・ |
| ・ 3 | 103 | 245 | ・ | ・ | ・ |
| ・ 4 | 99 | 238 | ・ | ・ | ・ |
| 比較例1 | 126 | 246 | ・ | 不良 | ・ |
| ・ 2 | 87 | 169 | 不良 | 良 | 良 |
| ・ 3 | 158 | 240 | 良 | 不良 | 不良 |
| ・ 4 | 91 | 238 | 不良 | ・ | ・ |
| ・ 5 | 137 | 239 | 良 | ・ | 良 |
| ・ 6 | 91 | 168 | 不良 | 良 | ・ |
| ・ 7 | 163 | 246 | 良 | 不良 | 不良 |
| ・ 8 | 90 | 173 | 不良 | 良 | 良 |

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成6年(1994)8月12日

【公開番号】特開平1-15755
【公開日】平成1年(1989)1月19日
【年通号数】公開特許公報1-158
【出願番号】特願昭62-171811
【国際特許分類第5版】

G03G 9/087

C08L 67/00 PLD 8933-4J

【FI】

G03G 9/08 331 6923-2H

手続補正書

平成5年12月2/日



特許庁長官 麻生 滋 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第171811号

2. 発明の名称

トナー用樹脂およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
東京都中央区京橋二丁目3番19号
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 田 口 栄 一



4. 自発補正

5. 補正により増加する発明の数 1

6. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 発明の名称を「トナー用樹脂およびその製造方法」と訂正する。

(2) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(3) 明細書の第3頁5～8行目において「樹脂の製造方法に関する。」とあるを、「樹脂およびその製造方法に関する。」と訂正する。

(4) 明細書の第5頁7行目において「要旨とするところは、ガラス」とあるを、「要旨とするところは、ガラス転移温度が50℃以上で軟化温度が200℃以下である炭素ポリエステル樹脂(a)100重量部、及び軟化温度

- が150℃以下で重量平均分子量が3,000
0~50,000である直鎖状ポリエステル
樹脂(b)0.5~80重量部からなるトナ
ー用樹脂、およびガラス」と訂正する。
- (5) 明細書の第33頁7行目において「発明に
よる方法で製造された」とあるを、「発明に
よるトナー用樹脂を用いた」と訂正する。

以上

特許請求の範囲

1. ガラス転移温度が50℃以上で軟化温度が200℃以下である架橋ポリエステル樹脂(a)100重量部、及び軟化温度が150℃以下で重量平均分子量が3,000~50,000である直鎖状ポリエステル樹脂(b)0.5~80重量部を直鎖状ポリエステル樹脂(b)の軟化温度以上230℃以下の温度範囲下で混合することを特徴とするトナー用樹脂の製造方法。
2. 直鎖状ポリエステル樹脂(b)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなり、ジオール成分がエチレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂の製造方法。
3. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分が全酸成分に対しトリメリット酸2~30モル%、テレフタル酸10~70モル%及びイソフタル酸0~88モル%であり、アルコール成分がエチレングリコール及び芳香族ジオールから選ばれ

る少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂の製造方法。

4. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなり、アルコール成分がベンタエリスリトール1~50モル%、エチレングリコール70~99モル%からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂の製造方法。
5. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなり、アルコール成分がグリセリン2~50モル%、エチレングリコール70~98モル%からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂の製造方法。
6. ガラス転移温度が50℃以上で軟化温度が200℃以下である架橋ポリエステル樹脂(a)100重量部、及び軟化温度が150℃以下で

重量平均分子量が3,000~50,000である直鎖状ポリエステル樹脂(b)0.5~80重量部からなるトナー用樹脂。

7. 直鎖状ポリエステル樹脂(b)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなり、ジオール成分がエチレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載のトナー用樹脂。
8. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分が全酸成分に対しトリメリット酸2~30モル%、テレフタル酸10~70モル%及びイソフタル酸0~88モル%であり、アルコール成分がエチレングリコール及び芳香族ジオールから選ばれ、少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のトナー用樹脂。
9. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなり、アルコール成分がベンタエリスリトール1~50モル%、エチレングリコール70~99モル%からなることを特徴とする

とする特許請求の範囲第6項記載のトナー用樹脂。

10. 架橋ポリエステル樹脂(a)の酸成分がテレフタル酸20~80モル%、イソフタル酸20~80モル%からなり、アルコール成分がグリセリン2~50モル%、エチレングリコール70~88モル%からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー用樹脂。